

H3-173087

[Conventional Art]

A spark plug comprises a center electrode axis and a terminal axis both of which are accommodated in an axial bore formed in a center of an insulator with an airtight manner. The center electrode axis and the terminal axis are electrically connected each other. The spark plug having a resistor between the center electrode axis and the terminal axis uses a conductive glass seal material as an intervention layer for holding the resistor therebetween. Generally, such a conductive glass seal material is formed in the following manner. First, a mixture of 30-70% borosilicate glass and 30-70% metallic powder, such as Cu and Fe, is subjected to wet blending and wet kneading with adding an organic binder made of carbohydrate or aliphatic hydrocarbon system. The resultant is dried at 140 degrees C for 12 hours, and thereafter ground to about 20 - 100 meshes so as to complete the seal material. Further, in order to improve an adhesion of the seal material with the center electrode axis or the terminal axis, and to stabilize resistance to impact and a load life property, other metallic powder, such as Fe alloy (Fe-B, Fe-Ti), Cu alloy (Cu-S, Cu-Zn), Ni alloy (Ni-B), and a metal having a low melting point, such as Sn, Sb, Al, Pb, Te and Zn, are added.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-173087

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 T 13/34

識別記号 庁内整理番号  
7337-5G

④ 公開 平成3年(1991)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑬ 発明の名称 点火プラグ用導電性ガラスシール材料

⑭ 特 願 平1-309194

⑮ 出 願 平1(1989)11月30日

⑯ 発 明 者 田 中 稔 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑰ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

⑱ 代 理 人 弁理士 藤木 三幸

明 細 書

1. 発明の名称 点火プラグ用導電性ガラスシール材料

2. 特許請求の範囲

(1). 中心電極軸と端子軸とを絶縁体の軸孔内に封着し、両軸間に直接又は抵抗体を介して導電的に接続するのに用いる珪酸系ガラス粉末30～70重量%と、残りを主として金属粉末の混合物よりなる点火プラグ用導電性ガラスシール材料において、

前記金属粉末の一部にFe或はFe合金が用いられると共に、シリコンオイル及び植物油等の油性状液体を前記Fe或はFe合金粉末の総重量の3～20%の範囲で混合し、表面に撥水处理を施してなるFe或はFe合金の金属粉末を含有する点火プラグ用導電性ガラスシール材料。

(2). 上記金属粉末の一部として、Sn、Sb、Al、Pb、Te、及びZn等の低融点金属の少

なくとも一種以上を2～23重量%の範囲で含有してなる請求項(1). 記載の点火プラグ用導電性ガラスシール材料。

(3). 上記混合物100重量部に対し、周期律表のIVa、Va、VIa族の金属並びに希土類元素の酸化物及び炭化物、或はMgO、ZnO、B<sub>4</sub>C、SiC、TiB及びTiNよりなる群の少なくとも一種以上を1～30重量部の範囲で含有してなる請求項(1). 又は(2). 記載の点火プラグ用導電性ガラスシール材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、点火プラグの絶縁体中心に穿設される軸孔内に内封される導電性ガラスシール材料に関する。

(従来の技術)

従来、点火プラグの絶縁体中心に穿設される軸孔内に中心電極軸と端子軸の気密封着及び電気的接続を確保し、又、上記軸孔内で中心電極軸と端

## 特開平3-173087(2)

子軸との間に抵抗体を配置するものにおいては、両者の間の抵抗体を保持する介在層として内封される導電性ガラスシール材料は、一般に硼珪酸ガラスを30～70%に対して、Cu或はFe等の金属粉末を30～70%を混合したものを、糖質或は脂肪族炭化水素系の有機バインダーを加え、湿式混合及び湿式混練した後、140℃にて12時間乾燥し、更に20～100メッシュ程度に整粒し、完成材料としたものを使用しており、更に中心電極軸あるいは端子軸との固着性を向上化し、対衝撃性及び負荷寿命特性等の性能の安定化を図るために、他の金属粉末として、Fe合金(Fe-B, Fe-Ti)、Cu合金(Cu-S, Cu-Zn) Ni合金(Ni-B)、及びSn、Sb、Al、Pb、Te、Zn等の低融点金属を添加している。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来のもので、硼珪酸ガラスに対してCu或はFe等の金属粉末、更には、中心電極軸あるいは端子軸との固着性を向

上化し、対衝撃性及び負荷寿命特性等の性能の安定化を図るために、他の金属粉末として、Fe合金(Fe-B, Fe-Ti)、Cu合金(Cu-S, Cu-Zn)、Ni合金(Ni-B)、及びSn、Sb、Al、Pb、Te、Zn等を添加するもの内、特にFe、Fe-Bを添加するものはその効果が顕著に認められるが、シール材料の混合あるいは混練時において、FeあるいはFe合金が水と反応して酸化することから、上記添加するFeあるいはFe合金の表面が不活性となり、電気伝導性、中心電極軸と端子軸との濡れ性、或は固着強度が著しく損なわれる上、他の混合する金属粉末の酸化を促進し、点火プラグに使用した場合の負荷寿命特性、加熱特性を低下させてしまう恐れがある。

そのため、その添加する金属粉末、特にFeあるいはFe合金の水分による酸化を最小限とするために、添加するFeあるいはFe合金及び水分の量が限定され、ガラスシール材としての生産性あるいは性能向上の妨げとなる欠点がある。

そこで、この発明は上記従来のもので持つ欠点を改善するものであり、点火プラグの中心電極軸あるいは端子軸との固着性を向上化し、対衝撃性及び負荷寿命特性等の性能の安定化を図るために顕著な効果を有するFeあるいはFe合金の添加を容易なものにしようとするものである。

(課題を解決するための手段)

そのために、Fe或はFe合金の金属粉末に対して、予め、シリコンオイル、及び植物性油等の油性状液体を上記の金属粉末量の3～20%の範囲で混合し、表面に撥水処理を施してなるものである。

また、抵抗入り点火プラグの導電性ガラスシール材料としてこの発明を適用する場合、金属粉末の一部としてSn、Sb、Al、Pb、Te及びZn等の低融点金属を少なくとも一種以上を2～23重量%を更に添加するものからなる。これら低融点金属の添加によって中心電極軸或は端子軸との周囲に溶着して電極を強固に固着することができる。

更に、抵抗入り点火プラグの負荷寿命特性を合わせて改善するために、この発明の導電性ガラスシール材料として、ガラスと金属粉末との混合物100重量部に対し、1～30重量部の範囲で周期律表のIVa、Va及びVIa族の金属並びに希土類元素の酸化物及び炭化物(TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、VC、NbC、TaC、Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>C、WC及びLaC<sub>2</sub>等)或はMgO、ZnO、B<sub>4</sub>C、SiC、TiB及びTiNよりなる群の少なくとも一種以上を1～30重量部の範囲で添加したものからなる。

(作用)

上記構成を具えるので、金属粉末を混合した硼珪酸ガラスよりなる導電性ガラスシール材料を、糖質あるいは脂肪族炭化水素系の有機バインダーによって湿式混合あるいは湿式混練を行なおうとする前に、予め、シリコンオイル及び植物性油等の油性状液体を混合して撥水処理を施すことにより、上記導電性ガラスシール材料中に含有される

## 特開平3-173087(3)

Fe 或は Fe 合金の金属粉末の表面に油性状の液体の極性基が吸着すると共に、親油基が疎水基として水分の吸着を妨げるので、これら金属の酸化発熱反応を防止できる。

## (実施例)

この発明を図に示す実施例を軸孔内に内封する点火プラグにより更に説明する。

(1) は、この発明の実施例を内封する点火プラグであり、この点火プラグ(1)は、先端に外側電極(3)を配置し、更に先端の側周に内燃機関に取り付ける時に使用するネジ部(4)を螺設する主体金具(2)と絶縁体(5)の中心に穿設される軸孔(6)の先端に鉤部(7a)を具えた中心電極軸(7)を固持し、他端に固持する端子軸(8)との間に抵抗体(9)を導電性ガラスシール材(10)(10)によって内封、保持してなるものである。

そして、この軸孔(6)内において、抵抗体(9)を内封、保持してなる導電性ガラスシール材(10)(10)は、珪酸ガラス30～70%

ることによって完成品とするものである。

このとき、導電性ガラスシール材料中に含有される Fe 或は Fe 合金の金属粉末の表面には、油性状の液体を構成する分子の極性基が吸着すると共に、親油基が疎水基として水分の吸着を妨げるので、糖質或は脂肪族炭化水素系の有機バインダーを加えて湿式混合及び湿式混練しようとする時に、水分と金属粉末との酸化発熱反応を抑制することができ表面の不活性化を防止できるので、電気伝導性、中心電極軸(7)と端子軸(8)との濡れ性及び固着強度を十分に確保することができるものとなる。

そこで、この発明の実施例について、従来のものと湿式混合時の発熱、衝撃試験及び負荷寿命特性について比較したところ、第1表に示すように、優れた効果を有することが認められるとともに、更に混合する油性状の液体の量が5%未満であると、金属粉末表面に対する撥水加工が不十分であり、酸化発熱反応を確実に抑制することができず、20%以上であると混合が均一に行なわれず、点

火に対して、Cu 或は Fe 等の金属粉末を30～70%を混合したもの、或は、これに Fe 合金(Fe-B, Fe-Ti, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-W, Fe-V, Fe-Nb、或は Cu-Fe-Ni-B)、Cu 合金(Cu-S, Cu-Zn)、Ni 合金(Ni-B)からなる。更には Sn、Sb、Al、Pb、Te、Zn 等の低融点金属粉末の少なくとも一種を更に上記金属粉末の一部として2～23重量%添加するものからなる。

更に、この導電性ガラスシール材(10)製造時には、これら金属粉末を混合した珪酸ガラスに対して、糖質或は脂肪族炭化水素系の有機バインダーを加え、湿式混合及び湿式混練しようとする時に、予め油性状液体として、シリコンオイル、オリーブ油、ツバキ油、ひまし油、あまに油、綿実油、或はオレイン酸等の何れか一つを、添加する Fe 或は Fe 合金の金属粉末の総重量に対して3～20%の範囲内で混合して撥水処理を施したものを、湿式混合及び湿式混練し、乾燥、整粒す

火プラグ(1)の性能を劣化させてしまうものとなる。

なお、表に記載する湿式混合時の発熱は開始後10～20分間の混合物の平均温度であり、衝撃試験は、JIS B8031-1968の4・4・4項に示される試験装置を用いて、予め中心電極の先端を800℃にバーナー加熱しながら400回/分の衝撃を加え、中心電極の揺みが発生する時間によって比較したものである。また負荷寿命特性は、JIS D5102の4・4・4項に規定される条件下で250時間火花耐久試験後の抵抗値の変化率で評価したものである。

更に、第2表はこの発明の他の実施例を示したもので、金属粉末の一部に Sn、Sb、Al、Pb、Te、Zn 等の低融点金属粉末を2～23重量%添加した導電性ガラスシール材料、及び負荷寿命特性の安定化のために、ガラス粉末と金属粉末の混合物100重量部に対し、TiO<sub>2</sub>、SiC、MgO等を1～30重量部添加した導電性ガラスシール材料を各々第1図の点火プラグに用いた場

## 特開平3-173087(4)

合の同様な試験結果を示す。

試料 No	導電性ガラス 150mesh	他の金属系 (Cu等)	Fe金属系	水分	油性状態 (%1)	成形温度 (℃)	耐摩耗性 (分)※2	食腐寿命特性 (%)
14	50	30	Fe10:Fe810	10	10	35	120	-20
15	↑	↑	Fe10:FeSi10	↑	↑	↑	90	-15
16	↑	↑	Fe10:FeCr10	↑	↑	↑	60	↑
17	↑	↑	Fe10:Cu-Fe- Ni-810	↑	↑	↑	90	-10
18	↑	↑	Fe10:Fe810	↑	9/22 10	40	↑	-15
19	↑	↑	↑	↑	4/7 10	45	70	↑
20	↑	↑	↑	↑	2/1 10	40	90	↑
21	↑	↑	↑	↑	1/9 10	45	60	-10
22	↑	↑	↑	↑	7/1 10	50	50	↑
23	↑	↑	↑	↑	4/9 10	50	50	-15
24	↑	↑	↑	40	4/10	30	70	↑
25	↑	↑	↑	30	↑	40	↑	↑
26	↑	20	Fe20:Fe810	10	↑	↑	90	↑
27	70	↑	Fe10	↑	↑	30	↑	-25

※1: Fe系金属に対するwt%  
※2: 中心電極腐蝕発生時間

表 1 添

試料 No	導電性ガラスシール材料組成 (wt%)			水分	油性状態 (%1)	成形温度 (℃)	耐摩耗性 (分)※2	食腐寿命特性 (%)
	導電性ガラス 150mesh	他の金属系 (Cu等)	Fe金属系					
1	30	40	Fe30	10	0	90	20	+15
2	50	30	Fe20	↑	↑	↑	15	+5
3	↑	30	Fe10:Fe810	↑	↑	↑	↑	±0
4	↑	↑	Fe10:FeSi10	↑	↑	↑	↑	↑
5	↑	↑	Fe10:Fe810	40	↑	35	40	↑
6	↑	↑	Fe10:Fe810	30	↑	45	40	↑
7	↑	20	Fe20:Fe810	10	↑	90	15	+10
8	30	40	Fe30	↑	14/210	35	90	-15
9	50	30	Fe20	↑	2	70	15	+2
10	↑	↑	↑	↑	3	40	20	-10
11	↑	↑	↑	↑	10	35	90	-20
12	↑	↑	↑	↑	20	↑	↑	-18
13	↑	↑	↑	↑	30	30	10	+10

表 2 添

試料 No	導電性ガラスシール材料組成 (wt%)			油性状態 (%1)		耐摩耗性 (分)※2	食腐寿命特性 (%)
	導電性ガラス 150mesh	他の金属系 (Cu等)	Fe金属系	その他 (wt%)	その他 (wt%)		
28	50	28	20	Sn 2	10	60	-15
29	↑	20	↑	↑	↑	30	↑
30	↑	7	↑	↑	↑	60	-10
31	↑	20	↑	↑	↑	80	↑
32	↑	↑	↑	Al10	↑	90	-15
33	↑	↑	↑	Ph10	↑	↑	-10
34	↑	20	↑	↑	↑	70	-15
35	↑	40	↑	↑	↑	80	↑
36	↑	30	↑	Sn5:Zn5	↑	90	-15
37	30	↑	↑	Al5:Sn5	↑	↑	-10
38	70	40	↑	↑	↑	120	-16
39	50	0	↑	↑	↑	80	-10
40	↑	20	↑	↑	↑	↑	-15

## 特開平3-173087(5)

## (発明の効果)

以上のとおり、導電性ガラスシール材製造時における湿式混合及び湿式混練の際に、予め油性状の液体を混合し、上記金属粉末の表面に撥水処理を施すことによって、添加する金属粉末の酸化を確実に防ぐことができるので、電気伝導性の向上ばかりでなく、中心電極軸と端子軸との濡れ性及び固着強度を十分なものとすることができる点火プラグとして優れた効果を有するものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例である点火プラグの部分断面図である。

- 1…点火プラグ 2…主体金具 3…外側電極  
4…ネジ部 5…絶縁体 6…軸孔  
7…中心電極軸 8…端子軸 9…抵抗体  
10…導電性ガラスシール材

特許出願人 代理人 弁理士 藤 木 三 幸

4.1	↑	↑	↑	↑	SiCl <sub>4</sub>	↑	↑	↑
4.2	↑	↑	↑	↑	H <sub>2</sub> O	↑	↑	-10
4.3	↑	10	↑	↑	TiO <sub>2</sub> (※3)	↑	90	-15
4.4	↑	19	↑	↑	TiO <sub>2</sub> 1	↑	↑	-10
4.5	↑	0	↑	↑	TiO <sub>2</sub> 30	↑	100	-15

※3は、S aを10wt%含有する。  
なお、第2表の試料の水分は10重量%と一定としたものを用いる。

第1図

